

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/015166 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 16/46

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002458

(22) Date de dépôt international : 4 août 2003 (04.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/10021 6 août 2002 (06.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
HOFRICHTER, Alfred [DE/DE]; Rethelstrasse 1,
52062 Aachen (DE). KLIEM, Heinrich [DE/DE]; Frei-
heitsstrasse 3, 52477 Alsdorf (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF FORMING A COATING ON A PLASTIC GLAZING

(54) Titre : PROCEDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN VITRAGE EN MATIERE PLASTIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method of forming a coating on at least part of a plastic substrate. The invention is characterised in that it is performed at a temperature that is at least equal to the maximum use temperature of the coated substrate minus 20 °C. The invention also relates to a product thus obtained having a minimum average coating thickness of 2µm and to the use of said product as a vehicle body part, glazing for a transport vehicle, for buildings or street furniture and for safety and heat-resistant glazing.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un procédé de formation d'un revêtement sur au moins une partie d'un substrat en matière plastique, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu moins 20 °C. L'invention concerne également un produit ainsi obtenu de 2 µm d'épaisseur moyenne minimale de revêtement, ainsi que l'application de ce produit comme élément de carrosserie, vitrage de véhicule de transport, pour le bâtiment ou le mobilier urbain, vitrage de sécurité ou résistant à la chaleur.

WO 2004/015166 A2

PROCEDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN VITRAGE EN MATIERE PLASTIQUE

La présente invention a trait aux vitrages en matière plastique.

5 Leur intérêt est par exemple lié à une recherche d'allègement sur divers types de véhicules ou à l'obtention de formes complexes. Diverses matières plastiques transparentes peuvent être employées, telles que polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle, polypropylène, polyuréthane, polyvinylbutyral, poly(téréphtalate d'éthylèneglycol), poly(téréphtalate de butylèneglycol), résine
10 ionomère telle que copolymère éthylène/acide (méth)acrylique neutralisé par une polyamine, copolymère cyclooléfinique tel qu'éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène, copolymère polycarbonate/polyester, copolymère éthylène/acétate de vinyle et similaires, seuls ou en mélanges.

 La rayabilité relative des substrats en matière plastique justifie la
15 formation quasi-généralisée de revêtements protecteurs anti-rayures dans les applications en tant que vitrages notamment. Les revêtements constitués par exemple de carbone, hydrogène, silicium et oxygène, peuvent être formés selon tous procédés connus de dépôt de couches minces, notamment des techniques de dépôt exothermique, sous vide, à pression plus ou moins réduite
20 ou atmosphérique; à cet égard peuvent être cités les procédés de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) désigné par la suite CVD plasma, évaporation par faisceau d'électrons, magnétron à pulvérisation cathodique, CVD assisté ioniquement, CVD par source ionique....

 Ces couches peuvent contenir des agents anti-UV et/ou être associées à
25 une ou plusieurs autres couches fonctionnelles.

 Les inventeurs ont constaté la création de microfissurations particulièrement sensibles pour les couches à bonne résistance à l'abrasion et aux rayures et d'autant plus importante que le vitrage est utilisé à température élevée, les plages d'utilisations admises en général pour les véhicules
30 automobiles étant de -30°C à 90°C, ou plus largement -40°C à 100°C, et de -70°C à 100°C pour les avions. D'autre part la demande EP 1 022 354 A2 décrit le chauffage du substrat en matière plastique préalablement à la formation d'une couche par CVD plasma sans même mentionner une éventuelle création de fissures.

Les inventeurs ont à présent défini les critères permettant de retarder considérablement, sinon de supprimer la formation de fissures, même lors d'utilisations du vitrage en matière plastique à températures relativement élevées, de l'ordre de 100°C par exemple.

5 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de formation d'un revêtement sur au moins une partie d'un substrat en matière plastique, se distinguant par le fait d'être effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu moins 20°C. Cette température est celle à laquelle le substrat lui-même est stabilisé dès le début
10 de la formation proprement dite du revêtement. Ainsi la création de microfissures est-elle considérablement retardée même quand le substrat revêtu est utilisé à température élevée, de l'ordre de 100°C et plus notamment.

De manière privilégiée dans le cadre de l'invention, le procédé met en œuvre une CVD plasma. Un revêtement à base de silicium, oxygène, carbone,
15 hydrogène entre autres, et à propriétés réglables est obtenu à partir d'un ou plusieurs précurseurs tels que silane, hexaméthylidisiloxane, tétraméthylidisiloxane...

Cette technique permet aussi aisément de former des empilements de couches. On procède à pression plus ou moins réduite ou atmosphérique, avec
20 des micro-ondes ou des radiofréquences.

De préférence, le procédé est mis en œuvre à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu.

Il est en outre souhaitable, dans le cas de substrats transparents pour lesquels une qualité optique est requise, d'effectuer le procédé à une
25 température inférieure à la température de dégradation de la matière plastique. Par ces termes, on entend par exemple la température de ramollissement, de fusion ou de transition de phase de la matière plastique, à laquelle elle commence à se déformer. Ainsi quand le substrat est en polycarbonate, la formation du revêtement est-elle effectuée à une température n'excédant pas
30 en général 125°C, ou jusqu'à 135°C pour des grades particuliers.

Dans une réalisation avantageuse de l'invention, le procédé est effectué à une température la plus proche possible de cette température de dégradation de la matière plastique.

De préférence, notamment quand la technique de dépôt est

exothermique, des moyens de refroidissement sont employés afin d'éviter d'atteindre la température de dégradation de la matière plastique. Cet emploi est alors particulièrement avantageux lorsque l'on procède selon la réalisation précédente, le plus près possible de cette température de dégradation. Il peut
5 permettre de disposer de la durée de dépôt suffisante pour obtenir les épaisseurs requises, en plusieurs voire en une seule fois.

Dans le but de procéder dans les plages de températures les plus favorables selon l'invention, un mode de réalisation avantageux consiste à former le revêtement en plusieurs étapes. En particulier, le procédé comprend
10 les opérations consistant successivement à

- a) stabiliser le substrat à revêtir à une température au moins égale à sa température maximale d'utilisation moins 20°C,
- b) former le revêtement en veillant à ce que la température du substrat n'atteigne pas la température de dégradation de la matière plastique,
- 15 c) effectuer à nouveau les opérations a) et b) si nécessaire, en fonction de l'épaisseur et autres caractéristiques recherchées pour le revêtement.

Bien que cela ne soit pas une limitation de l'invention, de nombreux procédés envisagés dans le cadre de celle-ci comprennent des techniques de dépôt exothermique, dans lesquelles la température du substrat croît pendant le
20 dépôt du revêtement; il peut donc être nécessaire, comme déjà dit, d'interrompre ce dépôt pour éviter que le substrat n'atteigne la température de dégradation de sa matière constitutive, puis de le refroidir à la température minimale requise conformément à l'invention.

Selon une variante particulièrement intéressante, le substrat est en polycarbonate, le revêtement étant formé à une température au moins égale à
25 120°C.

L'invention a également pour objet un produit comprenant un substrat en matière plastique muni d'un revêtement formé selon le procédé décrit ci-dessus, l'épaisseur moyenne du revêtement étant d'au moins 2 μm , de
30 préférence au moins 4 μm , et de manière particulièrement préférée au moins 6 μm .

Un autre objet de l'invention est l'application de ce produit comme pièce en matière plastique non nécessairement transparente telle qu'élément de

- carrosserie (portière, aile, capot moteur, déflecteur ou équivalent dans des applications autres qu'automobiles), comme vitrage, notamment pour véhicule terrestre, aquatique ou aérien, en particulier pour véhicule automobile, vitrage de sécurité pour casque ou du type exigeant une résistance à la chaleur.
- 5 L'application d'un vitrage de l'invention pour le bâtiment ou le mobilier urbain – panneau publicitaire, abribus...- est également intéressante.

L'invention est illustrée par l'exemple de réalisation suivant.

EXEMPLE

- 10 Une feuille de polycarbonate de 300 X 850 mm et 4 mm d'épaisseur, commercialisée par la Société Bayer sous la marque enregistrée Makrolon, est soumise au dépôt d'un revêtement par CVD plasma.

- La chambre de dépôt est équipée d'une source plasma micro-onde de 350 X 900 mm composée de plusieurs antennes micro-ondes individuelles
- 15 travaillant en mode post-décharge avec une puissance maximale totale de 16 kW à la fréquence de 2,45 GHz. Les gaz nécessaires pour le procédé de dépôt (oxygène, argon et hexaméthylidisiloxane sont amenés dans la chambre à travers des contrôleurs de débits massiques et des tuyaux métalliques chauffés à 45°C.

- 20 Dans un premier essai conforme à l'invention, le revêtement est formé selon les quatre étapes suivantes :

- 1) chauffage du substrat à 120°C ;
- 2) dépôt de 2,5 µm de revêtement ;
- 3) refroidissement du substrat jusqu'à 120°C par arrêt du dépôt
- 25 (exothermique) et
- 4) dépôt de 2,5 µm de revêtement.

La température atteinte par le substrat à la fin des étapes 2 et 4 est de 124-125 °C, c'est-à-dire juste inférieure à la température de ramollissement du polycarbonate.

- 30 Dans un second essai on omet d'agir sur la température du substrat : on dépose en une seule opération 5 µm de revêtement. La température du substrat varie d'environ 20°C (température ambiante) à 85°C.

Dans un troisième essai, on chauffe initialement le substrat à 120 °C ,

mais on dépose « en une fois » une épaisseur de 5 μm de revêtement. A l'issue de la formation de la couche, le substrat est à une température de 130-132 °C, supérieure à la température de dégradation du polycarbonate ; sa déformation le rend incompatible avec une application comme produit transparent dans lequel une qualité optique même minimale, est requise .

Les vitrages résultant des premier et deuxième essais sont soumis à 500 tours de cycle Taber avec une meule CS 10 F sous une charge de 500g ; le voile mesuré est inférieur à 10 % dans les deux cas, ce qui traduit une résistance à l'abrasion satisfaisante.

D'autres vitrages résultant des premier et deuxième essais sont soumis à un cyclage thermique (ECER 43 10 X -30°C +90 °C en dix jours) , d'autres encore à un stockage à 90°C , et d'autres enfin à une cuisson dans l'eau bouillante. Sont évaluées la présence de fissures, respectivement le moment où elles apparaissent. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Essai	Cyclage thermique	Temps de stockage à 90°C avant apparition des premières fissures	Temps de cuisson avant apparition des premières fissures
1 (selon l'invention)	Pas de microfissuration	8 jours	2 heures
2 (sans chauffage)	Microfissuration	15 min	3 min

Les distances entre les fissures observées dans les revêtements sont de l'ordre de 100 μm à 1 mm. Leur apparition précède souvent une délamination du revêtement.

Le procédé de dépôt spécifique de l'invention permet donc d'éviter ou de retarder l'apparition de microfissures ; les conséquences bénéfiques sur l'adhésion du revêtement sur le substrat, ainsi que sur la qualité optique du produit, sont évidentes.

REVENDECATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement sur au moins une partie d'un substrat en matière plastique, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu moins 20°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une CVD plasma.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température inférieure à la température de dégradation de la matière plastique.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température la plus proche possible de la température de dégradation de la matière plastique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des moyens de refroidissement.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement est formé en plusieurs étapes.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations consistant successivement à
 - a) stabiliser le substrat à revêtir à une température au moins égale à sa température maximale d'utilisation moins 20 °C ,
 - b) former le revêtement en veillant à ce que la température du substrat n'atteigne pas la température de dégradation de la matière plastique,
 - c) effectuer à nouveau les opérations a) et b) si nécessaire, en fonction de l'épaisseur et autres caractéristiques recherchées pour le revêtement.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est en polycarbonate et en ce que le procédé est effectué à une température au moins égale à 120 °C.
10. Produit comprenant un substrat en matière plastique muni d'un revêtement formé selon le procédé de l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

l'épaisseur moyenne du revêtement est d'au moins 2 μm , de préférence au moins 4 μm et en particulier au moins 6 μm .

11. Application du produit selon la revendication 10 comme pièce en matière plastique du type élément de carrosserie, déflecteur ou similaire, vitrage, notamment pour véhicule terrestre, aquatique ou aérien, en particulier pour véhicule automobile, vitrage pour le bâtiment ou le mobilier urbain, vitrage de sécurité pour casque ou du type exigeant une résistance à la chaleur.